

Title	粘度・光透過率同時測定装置の開発とその測定例
Author(s)	柴田, 基樹; 西田, 幸次; 古賀, 毅
Citation	Journal of Fiber Science and Technology (2019), 75(5): 58-62
Issue Date	2019-05
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/242997">http://hdl.handle.net/2433/242997</a>
Right	発行元の許可を得て登録しています. Publisher permitted to deposit a copy of the paper on this repository.
Type	Journal Article
Textversion	publisher



【技術論文／Technical Paper】

# 粘度・光透過率同時測定装置の開発とその測定例

柴田 基樹・西田 幸次<sup>#</sup>・古賀 毅

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

## Device for Simultaneous Measurements of Viscosity and Light Transmittance with Example of Application

*Motoki Shibata, Koji Nishida<sup>#</sup>, and Tsuyoshi Koga*

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University,  
Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

**Abstract:** We have developed a device for the simultaneous measurements of viscosity and light transmittance. In general, aqueous solutions of associative polymers often show gelation and/or phase separation. Viscometry and light transmittance have been standard methods in order to evaluate the gelation and phase separation, respectively. However, so far, a unified device to evaluate the both phenomena simultaneously has not been available, although such a device should bring numerous benefits to understanding the mechanism of the gelation and phase separation of aqueous associative polymers. In this study, constitution of the device and several examples of the device are presented.

(Received 20 March, 2019; Accepted 24 March, 2019)

### 1. 緒 言

均一に溶解した高分子溶液の溶媒の質を悪く(貧溶媒化)することで相分離やゲル化のどちらか、または、その両方を起こすことがある。溶媒の質の変化は実際に良溶媒を貧溶媒で置換することで起こすことができるが、相互作用(エンタルピー)とエントロピーの効果が拮抗する系では温度変化によっても起こすことができる。後者のような感温性の現象は基礎科学的見地からだけでなく、応用的にも興味深く盛んに研究されている。湿式紡糸法[1]において高分子を溶かした紡糸液が、ノズルから凝固液に押し出されて固化する過程では、当然ながら、上述の物理化学的現象が重要な役割を演じている。

ブロック共重合体の場合のように相分離したドメインの特徴的なスケールがナノメートルオーダーで留まる場合を除き、通常の相分離は光の波長のオーダーのドメイン構造の形成を経て進行するため白濁を伴う。そのため、白濁現象を敏感にとらえることができる光透過率測定が相分離温度決定のための標準的な手法となっている。

一方、ゲル化の評価の古典的手法としては、試料溶液を入れた試験管やバイアル瓶を傾けることで、巨視

的な流動性を目視により評価する方法が行われてきた(傾斜法)。この方法によるゲル化点の評価は、観察に際して試料溶液に印加する力学的応力への依存性を排除しきれないため、分子論的に定義されたゲル化点と一致するとは限らない。しかし、その一方で、分子論的に無限に繋がった網目を形成したからといって力学的に自立できるゲルになっているとは限らないため、傾斜法は実用上の評価法としては有効であろう。傾斜法と同様の情報は、試料溶液に鉄やガラスなどのブロー球を落下あるいは試料容器内で移動させて巨視的な流動性を評価することでも得られる(落球法)[2]。傾斜法や落球法においても、印加する応力をゼロに外挿することができれば、分子論的なゲル化点に近い情報が得られるであろう[3]。また、粘弾性的手法によると、液体が示す粘性的挙動から固体が示す弾性的挙動へのクロスオーバーとしてゲル化点が定義される[4,5]。したがって、貯蔵弾性率  $G'$  と損失弾性率  $G''$  を同時に測定し、 $G' \sim G''$  となる条件を見出せば良いことになる。しかし、粘弾性測定に用いる周波数が高くなると固体的性質が強まってしまうため、巨視的な情報と合致するように測定は通常低い周波数で行われる。その他、ゲル化に伴う構造の不均一性により光の散乱強度が照射位置によって激しく揺らぎ、散乱強度の時

<sup>#</sup> corresponding author: Koji Nishida (E-mail: knishida@phys.polym.kyoto-u.ac.jp)

間平均と一致しなくなる条件(非エルゴード化)による評価法[6]や、動的光散乱(DLS)を用いてゲル化に特有の緩和時間分布を見出すことでもゲル化点が評価される[7]。ただし、光を用いる方法は、白濁が激しい場合は、自ずと不向きとなる。

本研究では、ゲル化と相分離(したがって、白濁を伴う)とを温度を走査して同時評価することを目的としているため、上述の理由により、ゲル化の評価は光ではなく力学的な方法に限定される。そこで、当研究室では、市販の振動式粘度計のプロープの直近に光透過率測定のためのレーザー光の光路を配置しつつ、一定の昇温速度で試料溶液を加熱することができる装置を開発した。正式には  $G' \sim G''$  となる条件を決める必要があるが、 $G' \sim G''$  となる条件は  $G'$  が急激に上昇する温度に近いので、 $G'$ 、すなわち、粘度の急上昇点をもって代用しても誤差は小さい[8]。なお、ゲル化点を温度を走査して決める場合、上述の誤差よりも測定温度に達してから待機時間への依存性の方が遥かに大きい。なぜなら、ゲル化は分子間で結合可能なセグメントが拡散により遭遇する過程が必要であるため、結合(物理的会合を含む)が可能な温度に達したからといって、直ちには完了しない現象だからである。したがって、実験的に求められるゲル化点は、当然ながら昇温条件に依存したものとなる。そのため、同一の試料に対する測定であっても別の実験手法によるデータとを比較する際には少なくとも昇温条件を一致させる必要がある。よって、同一の試料に対して、同一の温度環境下で、粘度と光透過率を同時測定することの意義は大変大きい。なお、ある温度に達してから無限時間後のゲル化点(擬平衡ゲル化点)に関する情報を必要とする場合には、待機時間の無限大外挿[3]や昇温速度の無限小外挿が必要となる。

## 2. 粘度・光透過率同時測定装置

### 2.1 粘度計

試料溶液の粘度測定には、A&D 社から市販されている SV-10 型粘度計を用いた。粘度計自体の詳細なスペックは A&D 社のカタログで確認できるが、粘度の測定範囲は、0.3~10000 mPa·s、精度は、 $\pm 3\%$  である。通常、本装置は容量 10 ml のポリカーボネート製の試料容器に一对の円盤型の粘度測定プロープとそれらのプロープ間に配置された温度センサーを試料溶液に浸すことで測定されるが、本研究では、一定速度で試料を昇温しつつ、光透過率の同時測定が必要であるため、後述の光学窓付きの温度制御可能な試料キュベットを別途作成して用いる。

### 2.2 光透過率

光透過率測定の光源には、Edmund Optics 社から市販されている波長 635 nm、出力 3.0 mW、安定性  $\pm$

2% の CW 635 NM X 3 MW 型フォトダイオードを用いた。透過光の検出には、Mothertool 社から市販されている測定精度 4% の LX-1128 SD 型フォトメーターを用いた。これらの光源と検出器を 2 枚のレンズを用いて、後述の試料キュベット内に浸した一对の円盤型のプロープの間の位置および検出器前に設置したピンホール位置とでレーザー光が一点に集光するジオメトリに配置した(Fig. 1)。前者の集光は、一对の粘度測定プロープ間の狭い領域に光軸を通すことで、粘度測定プロープ位置と透過光測定のための光軸が通る位置を極力近づけ、両者の位置での試料溶液の温度差を極力小さくすることに寄与する。後者の集光は、透過光だけピンホールを通過させ、低角度の散乱光の混入を低減させるのに寄与する。

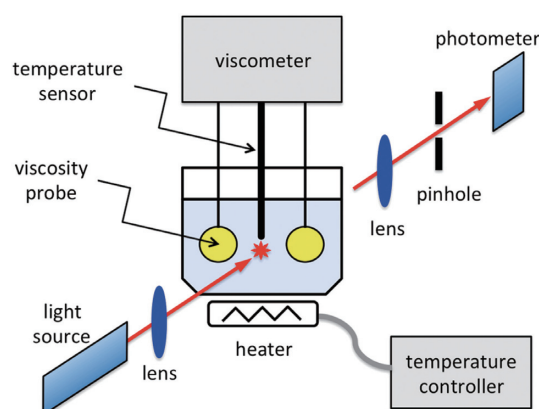
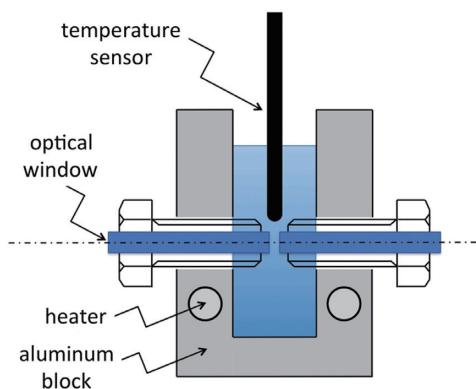


Fig. 1 Overall view of the device for simultaneous measurements of viscosity and light transmittance.

### 2.3 温度可変の光透過キュベット

熱伝導率の良いアルミニウム製のブロック内に上述の一对の円盤型の粘度測定プロープが容器壁と干渉しないだけの空洞を削り出し(容量 6 mL)、容器の壁内部に一对の 50 W ヒーター(WATLOW 社)を配置したものを試料キュベットとした。光学窓は、試料キュベットの内外での断熱性が保てるように、ステンレス製の長さ 25 mm、直径 6 mm のネジの中心に同軸で直径 3 mm の穴を貫通させ、その内部に長さ 30 mm、直径 3 mm の両端面を光学研磨したガラス製のロッドを埋め込んだものを一对用意し、それらをアルミニウム製の試料キュベットに前後からねじ込んで用いた。光学窓は、このようにねじ込み式であるので、試料溶液の光路長は可変式となっており、光路長は、最小の 0 mm から最大で試料キュベット内の空洞の厚みである 6 mm の間で変化させることができる。試料溶液の濁度の激しさに応じて、適宜、光路長を選択して用いることができる。Fig. 2 に光軸の横方向から見た試料キュベットの模式図を示す。この図では、重なりを避けるために粘度測定プロープは描かれていない。

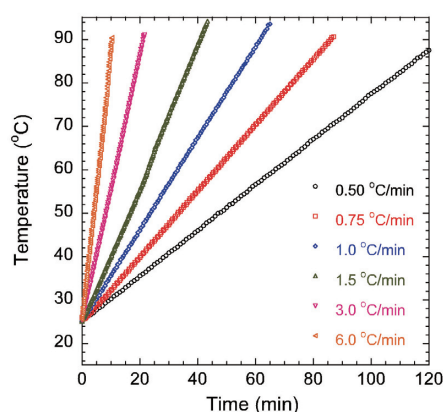
上述のヒーター付き試料キュベットの温度は、昇温



**Fig. 2** Schematic diagram of the sample cuvette for simultaneous measurements of viscosity and light transmittance, viewing from the direction perpendicular to the laser light.

速度一定で昇温するプログラミングが可能な TXN-700 型コントローラー (AS ONE 社) を用いて行った。試料内部での実測温度はプログラム上の温度に比べて昇温速度により若干の遅延が生じるが、データとしては試料内部での実測の温度を用いるので不都合は生じない。Fig. 3 に昇温速度として 0.5°C/min~6.0°C/min をプログラムした場合の試料溶液の実測の温度の時間依存性を示す。時間に対する温度勾配は、プログラム値を大変良く再現していることがわかる。これ以上の速度は、我々の現時点での研究に必要ななかったので確かめていない。なお、試料キュベット内の粘度測定プローブ位置と透過光測定のための光軸位置での温度差は、昇温速度が 1.0°C/min の際に 50°C において 0.2°C 以内であった。

なお、試料キュベット開口部に加湿器からの蒸気を吹き付けることで、溶媒の水の蒸発を低減した。



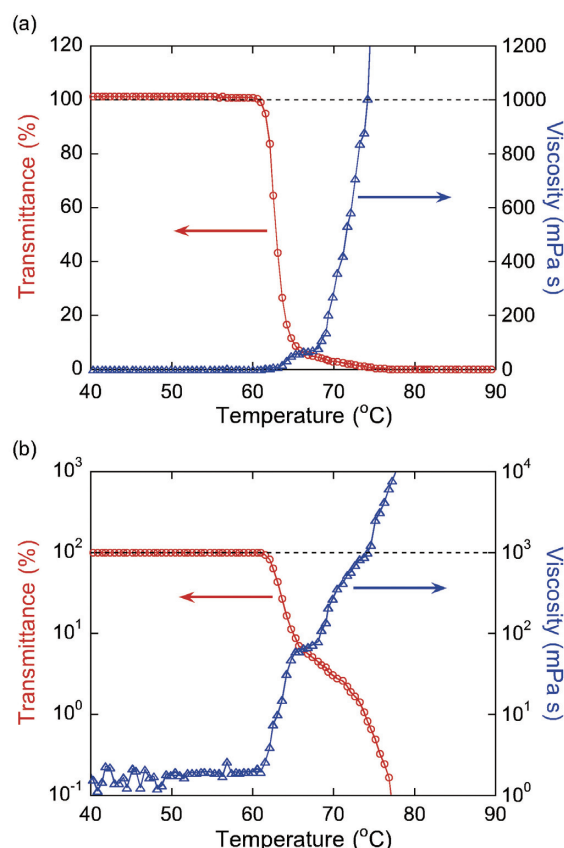
**Fig. 3** Measured temperatures of sample solutions within the special sample cuvette (see, Fig. 2) as a function of time. Programed rates of heating are indicated within figure.

### 3. 粘度・光透過率同時測定の実例

我々の粘度・光透過率同時測定装置の開発の動機の一つは、白濁を伴う固化現象において、白濁と固化は同時に起こるのか、あるいは、どちらか一方が先に起こるのか、また、物質によりそれらの前後関係は異なるのか、という基本的な興味である。このような白濁を伴う固化現象の代表例として真っ先に思いつくのが、卵白の熱固化現象であろう。そこで、最初に、卵白の測定例を紹介し、ついで、我々の研究対象であるセルロース誘導体の水溶液の昇温によるゲル化と相分離に関する測定例を紹介する。

#### 3.1 卵白の熱固化現象

Fig. 4a に卵白を 1.0°C/min で加熱した際の粘度・光透過率同時測定の結果の縦軸をリニアスケールでプロットしたものを示す。光路長は 0.5 mm を選択した。左側の y-軸に白濁する前の光の透過光強度で規格化した光透過率を百分率で示している。右側の y-軸には mPa·s を単位とする粘度の値を示している。x-軸は、粘度と光透過率に共通の温度である。光透過率が 63°C 付近で急激に減少していることがわかる。これ



**Fig. 4** Simultaneous measurements of viscosity and light transmittance of egg white as a function of temperature upon heating at a constant heating rate (1.0 °C/min). (a): Transmittance and viscosity are presented in linear scales. (b): Transmittance and viscosity are presented in logarithmic scales.



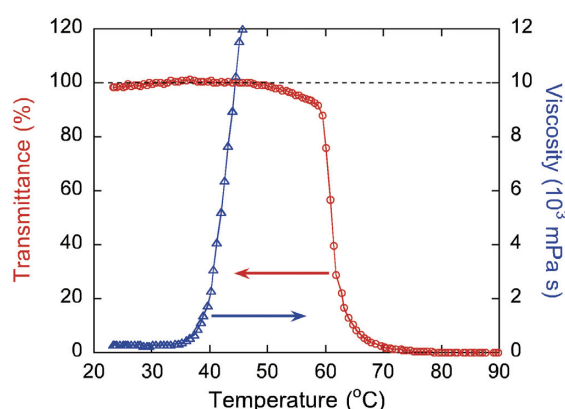
に呼応して、粘度が 50 mPa·s 程度にまで上昇している。この値は、室温付近でのサラダ油の粘度程度の値であり [9]、この時点で卵白は大いに白濁はしているが、固化にまでは至っていないと言える。

縦軸をログスケールでプロットし直すと、70℃ 付近と 75℃ 付近でさらなる粘度上昇が起こっていることがわかる (Fig. 4b)。同様の粘度挙動の報告は、古くからなされているが [10]、検索した限りにおいて、光透過率と同時に測定した例は見当たらない。

63℃ 付近の粘度上昇は、卵白に含まれるマイナー成分のコナルブミン(トランスフェリン)というタンパク質の凝固によるものであり、後者の急上昇が主成分の卵白オвалブミンの変性による凝集である [11,12]。光透過率の方もログスケールで見れば、後者の変性に呼応してさらに減少していることがわかる。食品科学は専門外であるので、現象に関するこれ以上のコメントは差し控えるが、本装置により、卵白内で起こるタンパク質の変性現象が感度良く検出できていることがわかる。

### 3.2 メチルセルロース水溶液の熱ゲル化現象

Fig. 5 に信越化学工業(株)製のメチルセルロース(商品名 SM-4)の 12.0 wt% 水溶液を 1.0℃/min で加熱した際の粘度・光透過率同時測定の結果を示す。光透過率は 40℃ 付近から徐々に低下し始め、60℃ 付近で急激に減少するという二段階で低下する挙動を示した。光透過率の初期の緩やかな低下は、熱力学的な意味での相分離によるものではなく、緒言で述べたゲル化に伴う構造の不均一性 [6] により光が散乱したためによると考えられる。この光透過率の緩やかな低下がゲル化によるものであることは、粘度が 40℃ 付近から急上昇していることにより裏付けられる。一方、光透過率が 60℃ 付近で急激に減少しているが、こちらの方が相分離によるものと考えられる。光透過率が二段階で低下する挙動に関するこれらの仮説は、本装置の開



**Fig. 5** Simultaneous measurements of viscosity and light transmittance of 12.0 wt% aqueous methylcellulose solution as a function of temperature upon heating at a constant heating rate (1.0 °C/min).

発以前の報告 [3,13,14] においても述べたものではあるが、上述のように粘度と光透過率を同時に測定することが可能となったことで理解を一層深めることができる。40℃ 付近のベースラインの湾曲は、試料の物理的性質に由来するものか装置上の問題であるのかは不明である。

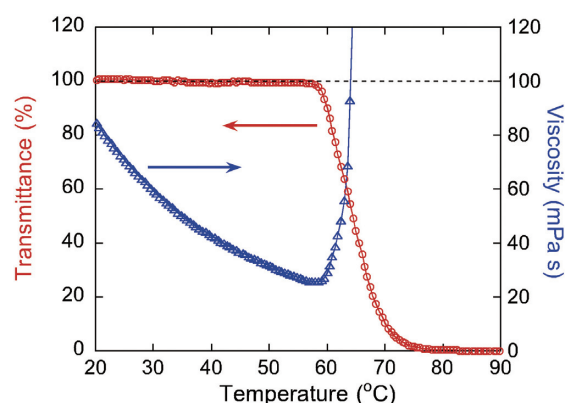
### 3.3 光透過率減少と粘度上昇が一致する場合と逆に粘度が減少する場合の測定例

Fig. 6, および, Fig. 7 は、それぞれ、信越化学工業(株)製のヒドロキシプロピルメチルセルロース(商品名 65 SH-5)の 8.0 wt% 無添加塩水溶液、および、そこに 0.10 M のテトラフェニルホウ酸ナトリウムという有機塩を添加した試料を 1.0℃/min で加熱した際の粘度・光透過率同時測定の結果を示す。現象的には、このセクションの見出しに記したように、光透過率が急激に減少する温度において、粘度が、前者では上昇しているのに対して、後者では減少するという逆の挙動を示していることがわかる。

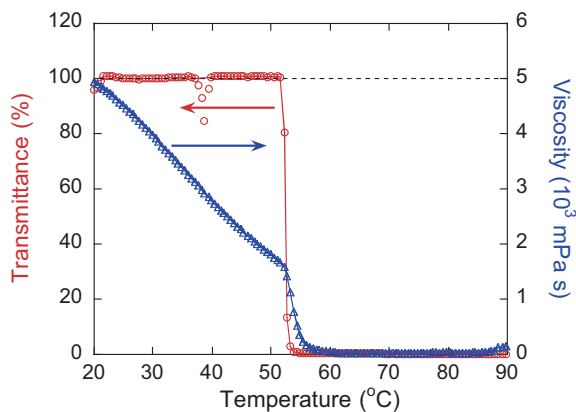
なお、Fig. 7 の 40℃ 付近のデータの乱れは気泡が光路を遮ったためであり何らかの転移現象を意味するものではない。入射光を試料内で集光させているので、試料内の局所的な埃や気泡の影響を受けることがある。

このように本装置は、セルロース誘導体を始めとする感温性の水溶液に関する相分離とゲル化挙動との温度に関する上下関係を一目瞭然に明らかにすることができる。ここで示した少数の例からも察しがつくように用いるセルロース誘導体の種類はもとより、重合度、置換基の分率や分布、濃度、添加塩の濃度等に依存して様々な興味深い現象が現れる [15]。

昇温速度を変化させて粘度を測定する報告例はあり [16]、粘度上昇温度を昇温速度 0 に外挿する関係式を理論的あるいは実験的に見出せば、緒言でふれた無限時間後のゲル化点(擬平衡ゲル化点)が得られるであ



**Fig. 6** Simultaneous measurements of viscosity and light transmittance of 8.0 wt% aqueous hydroxypropylmethylcellulose solution without added salt as a function of temperature upon heating at a constant heating rate (1.0 °C/min).



**Fig. 7** Simultaneous measurements of viscosity and light transmittance of 8.0 wt% aqueous hydroxypropylmethylcellulose solution with addition of 0.10 M sodium tetraphenylborate as a function of temperature upon heating at a constant heating rate (1.0 °C/min).

う。また、冷却装置を付加すれば、低温側で白濁、高温側で透明となる現象[17]への応用も可能となる。

本報告は、開発した装置の技術面と本装置を用いてどのようなことが調べられるかに関して述べたものであり、例示した測定に用いた各試料が示す現象に関する系統的な研究とそれに対する物理的考察は別報で詳細に述べる予定である。

## 謝 辞

本装置の開発段階において、実用化試験にご協力くださった滋賀県立大学の竹下宏樹先生、ならびに、京都大学の井田大地先生、同大学院生の佐々木郁美君に感謝いたします。また、測定用試料をご提供くださった信越化学工業株式会社に謝意を表します。また、終始有益なご助言を頂いた同社の早川和久氏に御礼申し上げます。

## 文 献

1. for example, T. Yamane, M. Saito, and K. Okajima,

- Sen'i Gakkaishi*, **52**, 378 (1996).
- for example, M. Ohkura, T. Kanaya, and K. Kaji, *Polymer*, **33**, 5044 (1992).
- K. Nishida, M. Saiga, Y. Fujishima, H. Ogawa, and T. Kanaya, *J. Fiber Sci. Technol.*, **72**, 251 (2016).
- H. H. Winter, and F. Chambon, *J. Rheol.*, **30**, 367 (1986).
- F. Chambon, and H. H. Winter, *J. Rheol.*, **31**, 683 (1987).
- M. Shibayama, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1(1998).
- M. Shibayama, T. Norisue, and S. Noumra, *Macromolecules*, **29**, 8746 (1996).
- J. W. McAllister, P. W. Schmidt, K. D. Dorfman, T. P. Lodge, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **48**, 7205 (2015).
- K. Kubota, S. Kurisu, K. Suzuki, T. Matsumoto, and H. Hosaka, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **29**, 195 (1982).
- for example, N. Nakahama, and F. Maeda, *Journal of Home Economics of Japan*, **18**, 365 (1967).
- J. W. Donovan, C. J. Mapes, J. G. Davis, and J. A. Garibaldi, *J. Sci. Food. Agric.*, **26**, 73 (1975).
- Y. Ozawa, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **33**, 813 (1986).
- K. Nishida, T. Hirabayashi, K. Tanaka, H. Morita, G. Matsuba, and T. Kanaya, *Sen'i Gakkaishi*, **71**, 297 (2015).
- K. Nishida, H. Morita, Y. Katayama, R. Inoue, T. Kanaya, K. Sadakane, and H. Seto, *Process Biochemistry*, **59**, 52 (2017).
- K. Hayakawa, *Sen'i To Kogyo*, **70**, P-452 (2014).
- S. Nagura, S. Nakamura, and Y. Onda, *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 133 (1981).
- for example, K. Tanaka, K. Nishida, B. J. Gabrys, M. J. Lawrence, and T. Kanaya, *Sen'i Gakkaishi*, **70**, 225 (2014).